

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
7 octobre 2004 (07.10.2004)(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/085126 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ : B28B 7/38(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000667

(22) Date de dépôt international : 18 mars 2004 (18.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0303503 21 mars 2003 (21.03.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CHRYSO [FR/FR]; 19 Place de la Résistance, F-92440
Issy Les Moulineaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUBOIS,
Isabelle [FR/FR]; 6, rue du Viaduc, F-77210 Avon (FR).
MOSQUET, Martin [FR/FR]; 6, allée du Clos de l'Ardoise, F-45300 Dadonville (FR). REBOUSSIN, Sandrine
[FR/FR]; 5, allée des frères Lumière, F-45300 Pithiviers
(FR).(74) Mandataires : BERNASCONI, Jean etc.; Cabinet
Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex
09 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/085126 A2

(54) Title: MOULD-STRIPPING METHOD

(54) Titre : PROCEDE DE DEMOULAGE

(57) Abstract: The invention relates to a method of improving the removal of concrete-, plaster- or clay-based pieces from a mould. According to the invention, a composition is applied to the mould, said composition containing less than 0.2 % water comprising an ester of a fatty acid with between 4 and 24 carbon atoms and of a neopentylpolyol bearing at least three hydroxyl groups.

(57) Abrégé : Cette invention concerne un procédé pour améliorer le démolage de pièces à base de béton, de plâtre ou d'argile comprenant l'application sur le moule d'une composition dont la concentration en eau est inférieure à 0,2% comprenant un ester d'un acide gras de 4 à 24 atomes de carbone et d'un néopentylpolyol portant au moins trois groupes hydroxyle.

Procédé de démoulage

La présente invention vise un procédé pour améliorer le démoulage de matériaux hydrauliques, notamment à base de béton, de plâtre ou d'argile.

On connaît des compositions de démoulage pour faciliter le démoulage de matériaux hydrauliques tel que le béton. Ces agents ont 5 comme fonction d'éviter que le matériau durci n'adhère au moule. Ainsi, on évite également la détérioration du moule. Par ailleurs, les agents de démoulage permettent l'obtention de pièces moulées ayant un aspect de surface lisse. Un aspect de surface lisse et sans imperfections est particulièrement apprécié pour les pièces préfabriquées visibles telles que 10 les pièces architectoniques ou exemptes de revêtements spéciaux (peintures, enduits...)

Les compositions de démoulage conventionnelles sont habituellement à base de composés d'origine minérale tels que les huiles pétrolières. Cependant, l'utilisation de tels composés implique un risque sanitaire et 15 présente des inconvénients notamment en raison de leur faible biodégradabilité.

La demande de brevet DE-A-2 253 497 décrit des compositions de démoulage sous forme d'émulsions huile en eau dans lesquelles l'huile minérale est partiellement remplacée par des triglycérides. Cependant, les 20 triglycérides ne peuvent remplacer les composés d'origine minérale que partiellement en raison de leur réactivité trop importante et du risque de désactivation de la surface de la pièce préfabriquée.

La demande de brevet EP-A-0 328 158 décrit une composition de démoulage pour béton comprenant des esters d'acides carboxyliques 25 aliphatiques avec des alcools mono- ou dihydriques, le nombre total d'atomes de carbone dans l'ester étant 8 à 46 et les esters ayant un point de fusion supérieure à 35 °C. Ces produits sont avantageux sur le plan environnemental mais n'apportent pas de meilleures performances que les huiles d'origine minérale au niveau démoulage.

La demande de brevet EP-A-0 561 465 décrit une composition de démoulage biodégradable sous forme d'émulsion huile en eau comprenant des esters d'alcool polyhydriques encombrés et d'acides carboxyliques aliphatiques. Cependant, les compositions sous forme d'émulsion nécessitent généralement l'introduction de tensioactifs stabilisant l'émulsion. La présence de tensioactifs présente des inconvénients dans la mesure où ceux-ci sont onéreux et ils réduisent le caractère biodégradable de la composition. Par ailleurs, les compositions sous forme d'émulsion posent généralement des problèmes de stabilité au stockage.

10 La présente invention a comme but de proposer un procédé pour améliorer le démoulage de pièces à base de béton, de plâtre ou d'argile comprenant l'application d'une composition de démoulage performante et ne présentant pas les inconvénients cités.

15 Il a maintenant été découvert que l'application sur le moule d'une composition exempte d'eau comprenant un ester d'un acide gras à majoritairement 18 atomes de carbone et d'un néopentypolyol portant au moins trois groupes hydroxyles permet d'atteindre ce but.

20 Une telle composition dont la concentration en eau est inférieure à 0,2%, et donc non émulsionnée, est aussi appelée dans le domaine technique « huile entière ». Elle permet ainsi de s'affranchir des problèmes de stabilité inhérents à une formulation en émulsion.

25 L'acide gras portant 4 à 24 atomes de carbone est de préférence un acide monocarboxylique. Cependant, des esters d'acide dicarboxyliques peuvent également être présents dans la composition. Parmi les acides mono-carboxyliques sont préférés les acides aliphatiques monocarboxyliques à chaîne droite ou ramifiée, saturée ou insaturée. On préfère particulièrement l'ester d'acide d'un acide insaturé.

30 L'ester est de préférence un ester d'acide comprenant 16 à 20 atomes de carbone. Avantageusement, il s'agit d'un ester d'acide complexe

comportant 16 à 18 atomes de carbone. Ces acides, aussi appelés « techniques » comprennent souvent un mélange d'acides et donc peu onéreux. Particulièrement préférés dans ce cadre sont les acides de type oléique, stéarique, palmitique, linoléique ou ricinoléique, par exemple les 5 acides gras de tall-oil. La composition comprend un ester d'un acide tel que défini ci-dessus et d'un néopentylpolyol portant au moins trois groupes hydroxyles. Le néopentylpolyol peut être avantageusement choisi dans le groupe comprenant le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le pentaérythritol, le di-pentaérythritol, le tri-pentaérythritol, le triméthylolbutane 10 et des mélanges comprenant ceux-ci. Ces alcools sont caractérisés par le fait de ne pas posséder d'atome d'hydrogène en position β des groupes hydroxyles. Cette structure leur confère une stabilité particulière, notamment vis-à-vis de la chaleur.

L'ester peut être un ester total, dans lequel l'ensemble des groupes 15 hydroxyles sont estérifiés. Cependant, il peut également s'agir d'esters partiels, présentant un certain nombre de fonctions hydroxyles libres. Enfin, la composition peut également comprendre des esters complexes, obtenus par estérification successive en présence d'acides monocarboxyliques et d'acides dicarboxyliques. Cependant, ces derniers sont moins recherchés en 20 raison de leur viscosité élevée.

Généralement, la composition de démolage comprend l'ester précité en une proportion comprise entre 10 et 100 % en poids, de préférence entre 20 et 60 % en poids.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de démolage comprend outre l'ester précité, un ou plusieurs dérivés terpéniques.

En effet, la présence de dérivés terpéniques dans la composition de démolage permet de diminuer la viscosité de la composition de démolage, 30 facilitant ainsi sa pulvérisation et augmente son caractère biodégradable.

Les terpènes sont une classe d'hydrocarbure présente dans les plantes et composés d'unités d'isoprène. Il peut s'agir notamment d'alcools terpéniques. Parmi ces alcools, sont préférés les terpinéols et leurs isomères, de formule générale C₁₀H₁₇OH. Sont également avantageux les produits d'origine naturelle telle que l'huile de pin.

De préférence, le dérivé terpénique est présent dans la composition en une proportion comprise entre 0 et 90 % en poids, en particulier de 10 à 70 % en poids.

10 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la composition de démoulage comprend en outre un composant minéral. Ce composant minéral peut être un solvant minéral et/ou une huile minérale.

15 Bien que ces composants d'origine minérale soient peu recherchés en termes de biodégradabilité, leur mise en œuvre permet notamment la formulation de compositions de démoulage pour des applications particulières nécessitant une viscosité faible, permettant une meilleure pulvérisation et rendant ainsi la composition de démoulage moins onéreuse..
On entend par solvants ou huiles minérales des mélanges d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse plus ou moins lourds renfermant
20 principalement des hydrocarbures aromatiques, paraffiniques et cycloparaffiniques.

25 Les composantes minérales peuvent être présentes dans la composition de démoulage en une proportion comprise entre 0 et 90%. De préférence, elles constituent, lorsqu'elles sont présentes, 10 à 70 % en poids.

Les compositions de démoulements décrites ci-dessus peuvent bien entendu également contenir des additifs habituels dans la matière. Parmi ces agents peuvent être cités par exemple les agents mouillants, les agents anti-corrosion, les agents anti-oxydant, les cires et les résines.

Une composition de démoulage particulièrement préférée dans le cadre de l'invention comprend 30 à 90 % en poids, de préférence 35 à 50 % en poids d'ester tel que défini ci-dessus et de 10 à 70 % en poids, de préférence de 50 à 65 % en poids de dérivé terpénique.

5 Une composition de démoulage tout particulièrement préférée est constituée de ces deux composants, à l'exclusion de tout autre composant supplémentaire.

10 La préparation des compositions de démoulage décrite ci-dessus est réalisée de manière connue en soi. Ainsi, la composition peut être préparée par simple mélange à température ambiante des matières premières jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Ainsi, la préparation est plus aisée que dans le cas d'une composition de démoulage sous forme d'émulsion nécessitant une étape d'émulsification en présence d'agents tensioactifs.

15 Le procédé améliorant le démoulage de pièces à base de béton, de plâtre ou d'argile selon l'invention, comprend l'application d'une composition telle que décrite ci-dessus sur le moule. Cette application peut se faire par tout moyen connu par l'homme du métier, par exemple par pulvérisation ou 20 application au chiffon. Un exemple d'application particulièrement avantageux constitue l'application par pulvérisation.

La consommation de la composition de démoulage, appliquée par pulvérisation, est généralement de 50 à 100 m²/litre.

25 Les étapes subséquentes de coulage et de démoulage des pièces réalisées avec des compositions à base de béton, de plâtre ou d'argile peuvent se faire de manière tout à fait habituelle.

L'invention sera décrite plus en détail ci-après au moyen des exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLE 1

On utilise à titre de composition de démoulage un ester de pentaérythritol d'acide gras de tall-oil (Resinoline E 500, Dérivés Terpéniques et Résinoléiques, France).

5 Ce produit a une viscosité à 20 °C de 175 cSt. L'indice d'acide mesuré est de 15 mg KOH/g de produit.

EXEMPLE 2

10 On prépare une composition de démoulage par mélange à température ambiante de 4 kg de résinoline E 500 et 6 kg de mélange d'huile de pin et d'alcools terpéniques comprenant de 88 à 93 % en poids d'alcool de terpène-ol (Dertol 90, Dérivés Terpéniques et Résinoléiques, France).

La composition ainsi obtenue a une viscosité à 20°C de 60 cSt. Son indice d'acide est de 6 mg KOH/g de produit.

15

EXEMPLE 3

On prépare une composition de démoulage par dilution à température ambiante de 1 kg de la composition de l'exemple précédent avec 1 kg de solvant de type white spirit désaromatisé (Spirdane D60, Total, France).

20 La composition ainsi obtenue a une viscosité à 20 °C de 6,22 cSt et un indice d'acide de 3.2 mg KOH/g de produit.

EXEMPLE 4

25 On prépare une composition de démoulage par mélange à température ambiante de 4 kg de ester de pentaérythritol d'acide gras de tall-oil (Resinoline E 500, Dérivés Terpéniques et Résinoléiques, France) avec 6 kg de solvant de type white spirit désaromatisé (Spirdane D60, Total, France).

30 La composition ainsi obtenue a une viscosité à 20°C de 7,3 cSt et un indice d'acide de 5 mg KOH/g de produit.

EXEMPLE 5

On prépare une composition de démoulage par dilution à température ambiante de 5 kg de la composition de l'exemple 2 avec 5 kg d'huile pétrolière paraffinique (HMVIP30, Shell, France).

5 La composition ainsi obtenue a une viscosité à 20°C de 15.6 cSt et un indice d'acide de 3 mg KOH/g de produit.

Essais d'application

10 Les compositions de démoulage des exemples 1 à 5 sont pulvérisées sur chacune des parois métalliques d'un moule de 30 cm de longueur, 10 cm de largeur et 30 cm de hauteur.

Au laboratoire, la consommation en composition de démoulage est d'environ 50 m²/litre.

15 Puis on coule dans le moule du béton normal, non adjuvanté, non étuvé, selon les spécifications données dans le tableau 1, et comprenant comme ciment, un ciment de type Saint Pierre La Cour CEM I 52,5 CPA CE CP2 NF. La composition de béton ainsi obtenue est coulée dans le moule puis vibrée à l'aiguille (2 fois 20 s).

20 Le démoulage de la pièce de béton se fait à 24 H après coulage.

Les performances d'application des compositions de démoulage sont évaluées d'après les critères d'observation de la pièce et du moule détaillés 25 dans le tableau 2. On évalue ainsi à la fois l'aspect de la pièce en béton et l'aspect du moule.

A chaque critère est associé un degré d'importance selon le tableau 3.

Tableau 1 : composition du béton utilisé pour l'essai application

Granulats Palvadeau	1 M³ (Kg)
12,5	376
8/12,5	276
"4/8"	423
"2/4"	57
"1/4"	245
0,5/1	134
0,315/1	198
0/0,315	107
0/0,160	23
CIMENT	350
EAU	175
TOTAL	2364

Tableau 2 : performances d'application

Abréviation	Aspect de la pièce en Béton	Abréviation	Aspect du moule
P	aspect de parement	Po	Poussiérage
B	Microbullage	E	Encrassement
Po	Poussiérage	Pt Ac	Points d'accroche

Tableau 3 : critère – degrés d'évaluation

Microbulrage Poussiérage Encrassement Poins d'accroche	Degrés d'évaluation	Aspect de Parement
Sans	(--)	Mauvais
Léger	(-)	Moyen
Fort	(+)	Bien
Très Fort	(++)	Très bien

Le test est renouvelé au minimum trois fois successivement pour mieux apprécier les performances de la composition de démoulage. Les résultats de l'évaluation des différentes compositions de démoulage suite à l'essai d'application sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Résultats de l'essai d'application

Compositions	Essais	Béton	Moule
1	4	P(+) B(-) Po(-)	E(-) / Po(+)
2	5 <u>aspect</u> <u>glacé</u>	P(++) B(-) Po(-)	E(-) / Po(+)
3	5	P(+) B(-) Po(-)	E(-) / Po(-)
4	6	P(+) B(-) Po(-)	E(-) / Po(-)
5	3	P(+) B(-) Po(-)	E(-) PtAc(--) Po(--)

A titre de comparaison, les mêmes essais ont été réalisés avec plusieurs formulations disponibles dans le commerce. Il s'agit des 5 formulations des produits CHYSODEM CH2, CHYSODEM ECO1, CHYSODEM BIO 2 et CHYSODEM B dont les compositions et les viscosités sont portées dans le tableau 5.

10 **Tableau 5 : Caractéristiques des compositions de démoulage de comparaison**

	CHYSODEM CH2	CHYSODEM ECO 1	CHYSODEM BIO 2	CHYSODEM B
Nature de l'huile	minéral pur	végétal pur (base huile et ester de colza)	base végétale (base huile colza)	émulsion minérale
Viscosité @20°C	40 cSt	40 cSt	8,5 cSt	5 poises

Les résultats des essais effectués sur les compositions de comparaison sont reportés dans le tableau 5.

15 **Tableau 5 : Résultats de l'évaluation après essais d'application des compositions de démoulage de comparaison**

Huiles référence	Nombre d'Essais	Aspect de la pièce en Béton	Aspect du Coffrage
Chrysodem CH2	4	P(+) B(+) Po(--)	E(--) / Po(-)
		P(+)	E(-)

Chrysodem ECO 1	4	B(-) Po(-)	PtAc(-) Po(-)
Chrysodem BIO 2	4	P(+) B(+) Po(-)	E(-) PtAc(-) Po(-)
Chrysodem B	4	P(++) B(-) Po(-)	E(-) / Po(+)

On remarque que le meilleur aspect de parement est obtenu avec l'huile en émulsion Chrysodem B. Cette dernière permet d'obtenir un très bel aspect de parement et avec peu de microbullage. Ce même aspect de parement est obtenu avec la composition 2 avec un aspect de coffrage identique. Les deux compositions de démoulage permettent de diminuer le microbullage des pièces en comparaison à des compositions de démoulage classique.

On constate ainsi que l'utilisation des compositions selon les exemples 1 à 5 permet d'obtenir des résultats au moins équivalents si non supérieurs à ceux de compositions de démoulage classiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer le démoulage de pièces à base de béton, de plâtre ou d'argile, comprenant l'application sur le moule d'une composition comprenant moins de 0,2 % en poids d'eau comprenant un ester d'un acide gras de 4 à 24 atomes de carbone et d'un néopentylpolyol portant au moins trois groupes hydroxyle.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la composition comprend en outre au moins un dérivé terpénique.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le dérivé terpénique est un alcool terpénique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la composition comprend en outre un composant d'origine minérale.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le néopentylpolyol est choisi parmi le triméthylolpropane et le pentaérytritol.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'ester est un ester d'acide comprenant 16 à 20 atomes de carbone.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'ester est un ester d'acide insaturé.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'ester est un ester d'acides gras de tall oil.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel l'ester est présent dans la composition en une proportion comprise entre 10 à 100% en poids.

5 10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'ester est présent dans la composition en une proportion comprise entre 20 à 60% en poids.

10 11. Procédé selon l'une des revendications 2 à 10, dans lequel le dérivé terpénique comprend du terpinéol.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel la composition comprend plusieurs isomères du terpinéol.

15 13. Procédé selon l'une des revendications 2 à 12, dans lequel le dérivé terpénique est présent dans la composition en une proportion comprise entre 0 et 90% en poids.

20 14. Procédé selon l'une des revendications 4 à 13, dans lequel le composant d'origine minérale est un solvant et/ou une huile paraffinique, cycloparaffinique ou aromatique.

25 15. Procédé selon l'une des revendications 4 à 14, dans lequel le composé minéral est présent dans la composition en une proportion comprise entre 0 et 90 % en poids.

16. Procédé selon l'une des revendications 4 à 15, dans lequel la composition comprend de 30 à 90% en poids d'ester et de 70 à 10 % en poids de dérivé terpénique.

17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel la composition comprend de 35 à 50% en poids d'ester et de 50 à 65% en poids de dérivé terpénique.